

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

This Page Blank (uspto)

REC'D 03 SEP 1999
WIPO PCT

PCT/JP 99/03275

FSV

日本国特許庁

PATENT OFFICE

15.07.99

JP99/03275 JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年 6月19日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第172960号

出願人

Applicant(s):

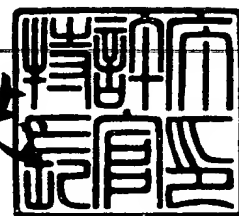
鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 8月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山建志



出証番号 出証特平11-3054981

【書類名】	特許願
【整理番号】	KEN-3523
【提出日】	平成10年 6月17日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	C08F 20/18 C08F 8/00
【発明の名称】	グラフト共重合体
【請求項の数】	25
【発明者】	
【住所又は居所】	兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所
【氏名】	中川 佳樹
【発明者】	
【住所又は居所】	兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所
【氏名】	大野 重樹
【発明者】	
【住所又は居所】	兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所
【氏名】	藤田 雅之
【発明者】	
【住所又は居所】	兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所
【氏名】	北野 健一
【特許出願人】	
【識別番号】	000000941
【氏名又は名称】	鐘淵化学工業株式会社
【代表者】	古田 武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

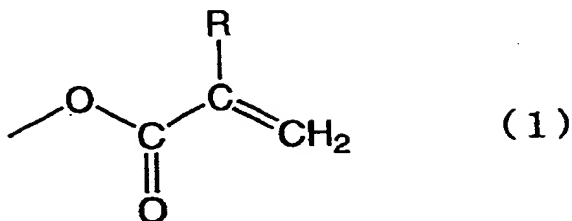
【書類名】 明細書

【発明の名称】 グラフト共重合体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (I) 一般式 1 :

【化 1】



(式中、R は水素、または、炭素数 1～20 の有機基を表す。)

で表される基を、1 分子あたり 1 個、分子末端に有するビニル系重合体と (I) ビニル系モノマーを共重合させることにより製造されたグラフト共重合体。

【請求項 2】 R が水素、または、メチル基である請求項 1 記載の重合体。

【請求項 3】 (I) の重合体主鎖が (メタ) アクリル系重合体である請求項 1、2 記載の重合体。

【請求項 4】 (I) の重合体主鎖がアクリル酸エステル系重合体である請求項 3 記載の重合体。

【請求項 5】 (I) の重合体主鎖がスチレン系重合体である請求項 1、2 記載の重合体。

【請求項 6】 (I) の重合体主鎖が、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合して製造されたオレフィン系重合体からなることを特徴とする請求項 1～5 記載の重合体。

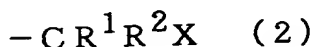
【請求項 7】 触媒とする金属錯体が周期律表第 7 族、8 族、9 族、10 族、または 11 族元素を中心金属とする遷移金属錯体より選ばれる請求項 6 記載の重合体。

【請求項 8】 触媒とする金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、又は鉄の錯体より選ばれる請求項 7 記載の重合体。

【請求項 9】 触媒とする金属錯体が銅の錯体である請求項 8 記載の重合体。

【請求項 10】 (I) の重合体主鎖が、連鎖移動剤を用いたビニル系モノマーの重合により製造されたビニル系重合体からなることを特徴とする請求項 1～5 記載の重合体。

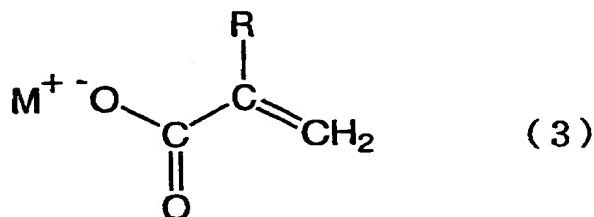
【請求項 11】 (I) の重合体が、一般式 2：



(式中、 R^1 、 R^2 は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)

で表される末端構造を有するオレフィン系重合体と、一般式 3：

【化 2】

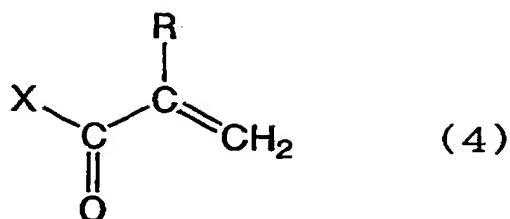


(式中、Rは水素、または、炭素数 1～20 の有機基を表す。 M^+ はアルカリ金属、または 4 級アンモニウムイオンを表す。)

で示される化合物との反応を行って製造されたことを特徴とする請求項 1～10 記載の重合体。

【請求項 12】 (I) の重合体が、末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式 4：

【化 3】

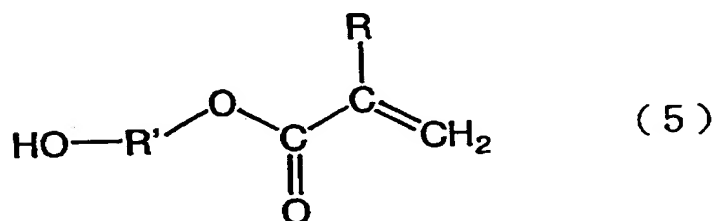


(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。)

で示される化合物との反応を行って製造されたことを特徴とする請求項1～10記載の重合体。

【請求項13】 (I)の重合体が、末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式5：

【化 4】



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。R'は炭素数2～20の2価の有機基を表す。)

で示される化合物との反応を行って製造されたことを特徴とする請求項1～10記載の重合体。

【請求項14】 Rが水素、または、メチル基である請求項11～13記載の重合体。

【請求項15】 (I)の重合体の数平均分子量が3000以上である請求項1～14記載の重合体。

【請求項16】 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した(I)の重合体の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)の値が1.8未満である請求項1～15記載の重合体。

【請求項 17】 (I) と (II) を共重合させる重合方法がラジカル重合である請求項 1～16 記載の重合体。

【請求項 18】 (I) と (II) を共重合させる重合方法がリビングラジカル重合である請求項 17 記載の重合体。

【請求項 19】 (I) と (II) を共重合させる重合方法が、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒とするビニル系モノマーのラジカル重合であることを特徴とする請求項 18 記載の重合体。

【請求項 20】 (I) と (II) を共重合させる重合において、触媒とする金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、鉄である場合の請求項 19 記載の重合体。

【請求項 21】 (I) と (II) を共重合させる重合において、触媒とする金属錯体が銅である場合の請求項 20 記載の重合体。

【請求項 22】 (I) と (II) を共重合させる重合方法が、アニオン重合である請求項 1～16 記載の重合体。

【請求項 23】 (I) と (II) の重量比が 95 : 5～5 : 95 である請求項 1～22 記載の重合体。

【請求項 24】 請求項 1～23 記載の重合体を主成分とする熱可塑性エラストマー。

【請求項 25】 請求項 1～23 記載の重合体を主成分とする耐衝撃性改良材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、末端に（メタ）アクリロイル系基を有するビニル系重合体とビニル系モノマーを共重合して得られたグラフト共重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】

櫛形の構造を持つグラフト共重合体は、ブロック共重合体とともに、高分子

材料の分野で注目を集めてきた。これらのポリマーは、熱可塑性エラストマーや耐衝撃性プラスチックに見るように構成セグメントの特性を持つと共に、ミクロ相分離構造に基づく独自の機能を発現できるからである。

【0003】

グラフトポリマーは古くからポリマーの改質に使われていたものの、構造がよく制御されたポリマーの合成に成功したのは最近のことである。Milkovichらによって高分子量モノマーすなわちマクロモノマーの概念が示され、これを共重合することにより、明確な櫛形の構造を持つポリマーが合成できるようになった。

【0004】

しかし、マクロモノマーを合成することは依然として容易ではない。特に、一般にラジカル重合で重合されるビニル系重合体のマクロモノマーは、その重合の制御が困難なこともあり、ほとんど合成されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記に鑑み、分子末端に（メタ）アクリロイル系基を高い比率で有するビニル系重合体とビニル系モノマーを共重合することによりグラフト共重合体を提供することを課題とするものである。

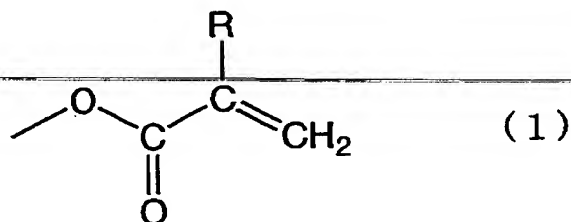
【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(I) 一般式 1 :

【0007】

【化 5】



【0008】

(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。)

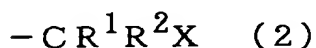
で表される基を、1分子あたり1個、分子末端に有するビニル系重合体と(I) ビニル系モノマーを共重合させることにより製造されたグラフト共重合体である。

Rとしては、特に限定されないが、水素、または、メチル基が好ましい。

【0009】

更に、(I)のビニル系重合体は、重合体主鎖が、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合して製造されたビニル系重合体からなるか、あるいは、重合体主鎖が、連鎖移動剤を用いてビニル系モノマーを重合して製造されたビニル系重合体からなるものが好ましい。特に前者の方法が好ましく、さらに触媒として銅、ニッケル、ルテニウム、鉄の錯体を用いたものが好ましく、中でも銅の錯体を用いたものが好ましい。

本発明の(I)の重合体の末端官能基は、特に限定されないが、一般式2：

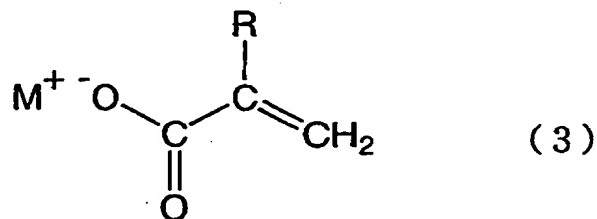


(式中、 R^1 、 R^2 は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)

で表される末端構造を有するビニル系重合体と、一般式3：

【0010】

【化6】



【0011】

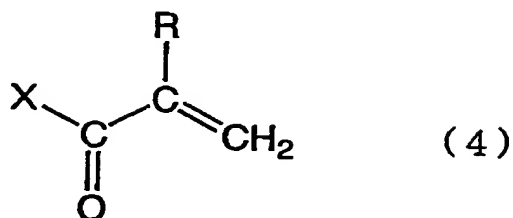
(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 M^+ はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)

で示される化合物との反応を行って製造されるか、

あるいは、末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式 4 :

【0012】

【化 7】



【0013】

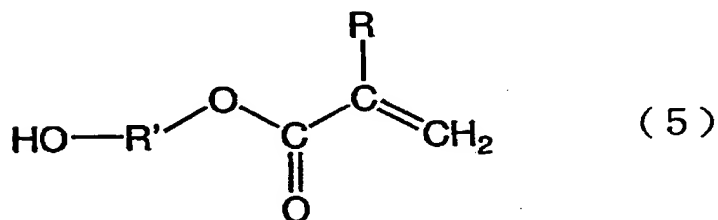
(式中、R は水素、または、炭素数 1 ~ 20 の有機基を表す。X は塩素、臭素または OH を表す。)

で示される化合物との反応を行って製造されるか、

あるいは、末端に水酸基を有するビニル系重合体と、ジイソシアネート化合物との反応の後に、残存イソシアネート基と一般式 5 :

【0014】

【化 8】



【0015】

(式中、R は水素、または、炭素数 1 ~ 20 の有機基を表す。R' は炭素数 2 ~ 20 の 2 価の有機基を表す。)

で示される化合物との反応を行って製造することが好ましく、特に一般式 2 で表される末端と一般式 3 で示される化合物を用いた方法が好ましい。

本発明の (I) のビニル系重合体としては、(メタ) アクリル系重合体あるいはスチレン系重合体が好ましく、さらにアクリル酸エステル系重合体が好ましく、特にポリ (アクリル酸ブチル) 系重合体が好ましい。また、数平均分子

量が3000以上、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)の値が1.8未満であることが好ましい。

【0016】

本発明のグラフト共重合体においては、(I)の重合体と(II)のビニル系モノマーをラジカル重合あるいはアニオン重合して製造されたものが好ましい。

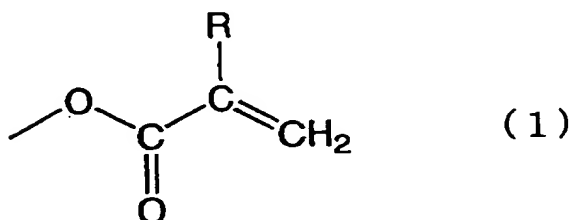
【0017】

【発明の実施の形態】

本発明は、(I)一般式1：

【0018】

【化9】



【0019】

(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。)

で表される基を、1分子あたり1個、分子末端に有するビニル系重合体と(I) ビニル系モノマーを共重合させることにより製造されたグラフト共重合体である。

<重合体(I)>

一般式1において、Rの具体例としては特に限定されず、例えば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (nは2～19の整数を表す)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 等が挙げられるが、好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ である。

【0020】

本発明の(I)のビニル系重合体の主鎖を構成するモノマーとしては特に制

約はなく、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸-*n*-プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸-*n*-ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸-*tert*-ブチル、(メタ) アクリル酸-*n*-ペンチル、(メタ) アクリル酸-*n*-ヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸-*n*-ヘプチル、(メタ) アクリル酸-*n*-オクチル、(メタ) アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ノニル、(メタ) アクリル酸デシル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸トルイル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ) アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ) アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ) アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ) アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ) アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキ

ルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び（メタ）アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。

【0021】

本発明の（I）のビニル系重合体の分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比が好ましくは1.8未満であり、さらに好ましくは1.7以下であり、より好ましくは1.6以下であり、特に好ましくは1.5以下であり、特別に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明におけるGPC測定の際には、通常は、クロロホルム又はテトラヒドロフラン等を移動相として、ポリスチレンゲルカラム等を使用し、分子量の値はポリスチレン換算値等で求めている。

【0022】

本発明の（I）のビニル系重合体の数平均分子量は500～100000の範囲が好ましく、3000～40000がさらに好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、1000

00以上であると、ハンドリングが困難になる。

本発明の(I)のビニル系重合体の製法については特に制限はない。

(重合体(I)の重合法)

(I)の重合体主鎖について、ビニル系重合体は一般に、アニオン重合あるいはラジカル重合によって製造されるが、リビングラジカル重合、あるいは、連鎖移動剤を用いたラジカル重合によって製造されるのが好ましく、特にリビングラジカル重合が好ましい。

【0023】

リビングラジカル重合は、重合末端の活性が失われることなく維持されるラジカル重合である。リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続ける重合のことを示すが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にある擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。リビングラジカル重合は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、コバルトポルフィリン錯体(J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 7943)やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの(Macromolecules, 1994, 27, 7228)、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合(Atom Transfer Radical Polymerization)などがあげられる。本発明において、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、制御の容易さなどから原子移動ラジカル重合が好ましい。原子移動ラジカル重合は、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属を中心金属とする金属錯体を触媒として重合される。(例えば、Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614, Macromolecules 1995, 28, 7901, Science 1996, 272, 866、あるいはSawamotoら、Macromolecules 1995, 28, 1721を参照)。これらの方法によると一般的に非常に重合速度が高くラジカル同士のカップリングなどの停止反応が起こりやすいラジカル重合でありながら、重合がリビング的に進行し、分子量分布の狭い(すなわちMw

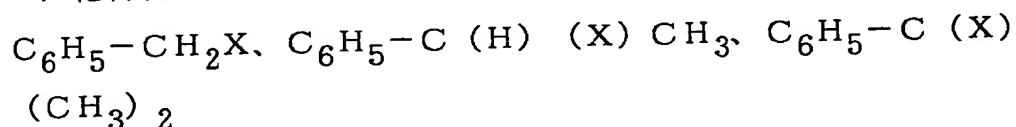
／Mn 値が 1.1～1.5 程度である) 重合体を得られ、分子量はモノマーと開始剤の仕込み比によって自由にコントロールすることができる。

【0024】

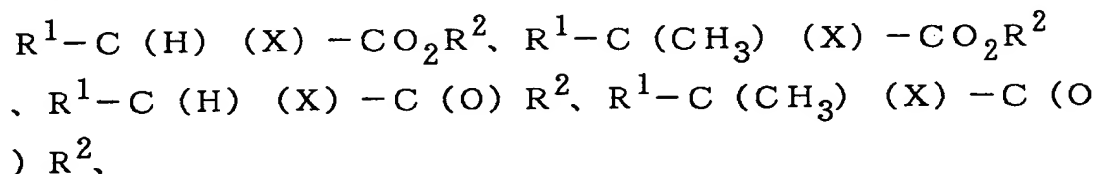
この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物(例えば、 α 位にハロゲンを有するエステル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)、あるいはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として用いることが好ましい。上記リビングラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、周期律表第 7 族、8 族、9 族、10 族、または 11 族元素を中心金属とする遷移金属錯体が好ましく、さらに好ましいものとして、0 価の銅、1 価の銅、2 価のルテニウム、2 価の鉄又は 2 価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1 価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために 2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2 価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2 価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2 価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2 価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$)も、触媒として好適である。

【0025】

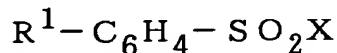
この重合法においては、通常、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。具体的に例示するならば、



(ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、 R^1 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



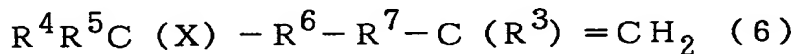
(上記の各式において、 R^1 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)等が挙げられる。

【0026】

リビングラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に官能基を、他方の主鎖末端に上記一般式2で表される構造を有するビニル系重合体が製造される。このような官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

【0027】

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式6に示す構造を有するものが例示される。



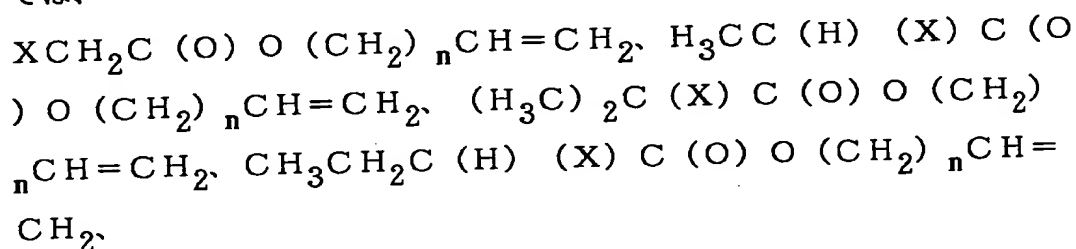
(式中、 R^3 は水素、またはメチル基、 R^4 、 R^5 は水素、または、炭素数1~20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 R^6 は、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^7 は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

置換基 R^4 、 R^5 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロ

ピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。
 R^4 と R^5 は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

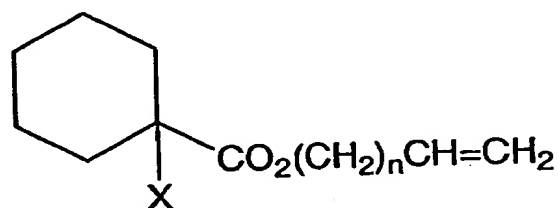
【0028】

一般式6で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、



【0029】

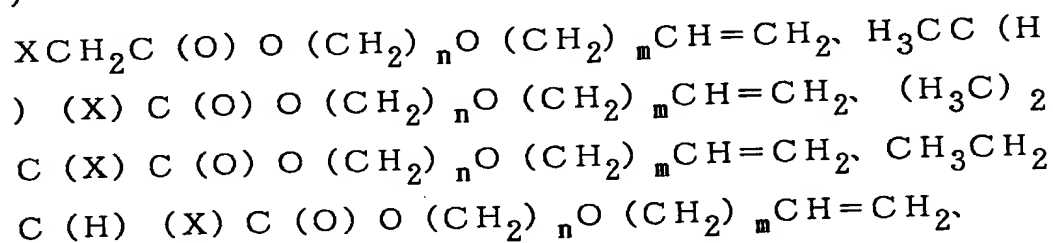
【化10】



【0030】

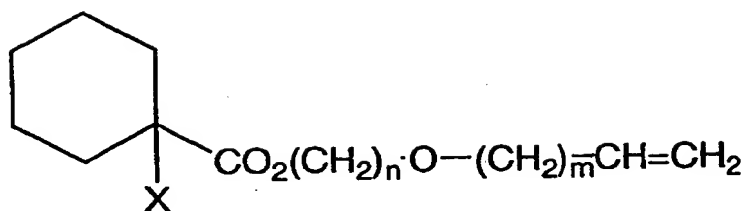
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

)



【0031】

【化 11】



【0032】

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂, o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂, o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

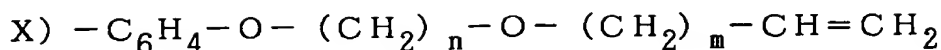
o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂, o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂, o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂, o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂, o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂

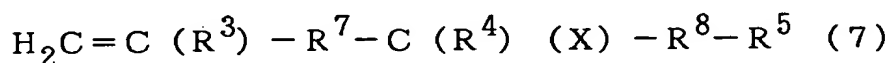
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂, o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂, o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式7で示される化合物が挙げられる。

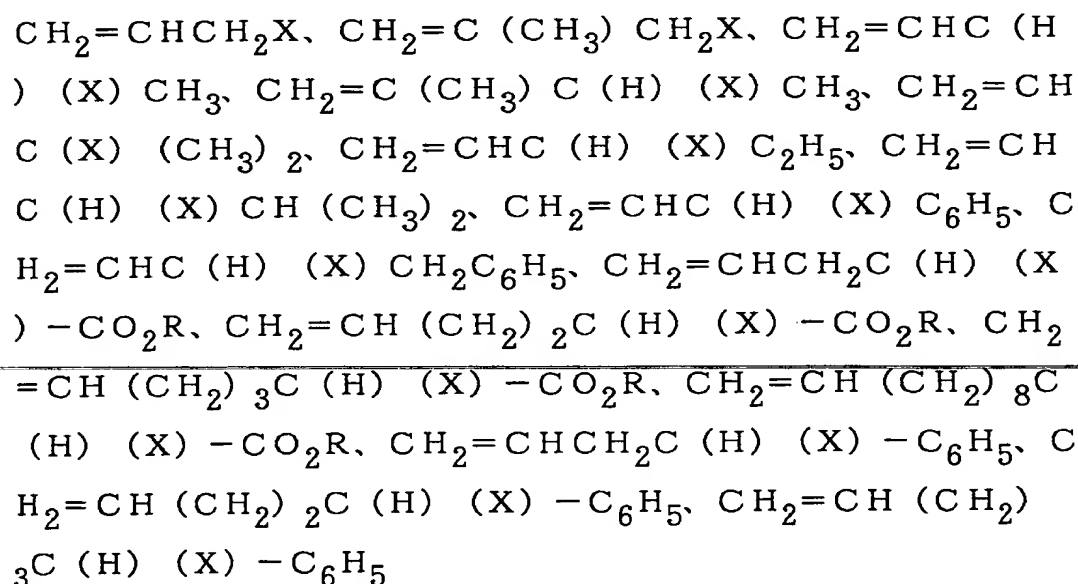


(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、Xは上記に同じ、 R^8 は、直接結合、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を表す)

R^6 は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでいても良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 R^8 として $C(O)O$ 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。 R^7 が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、 R^8 としては $C(O)O$ 基、 $C(O)$ 基、フェニレン基が好ましい。

【0033】

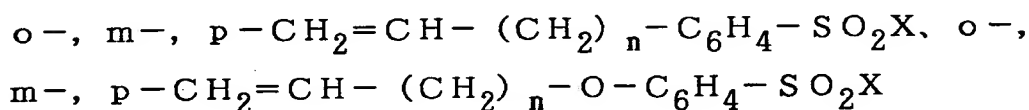
一般式7の化合物を具体的に例示するならば、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)等を挙げることができる。

【0034】

アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、

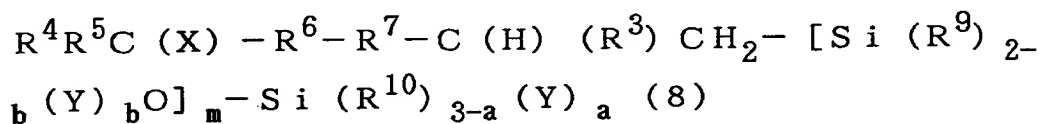


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

等である。

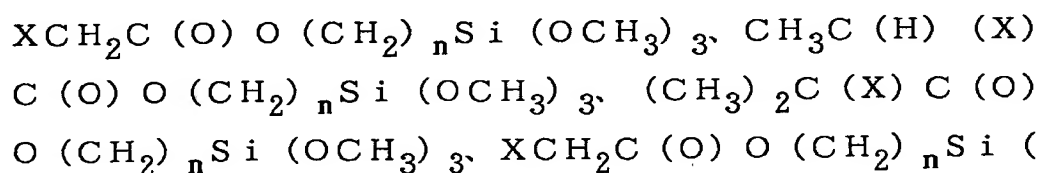
【0035】

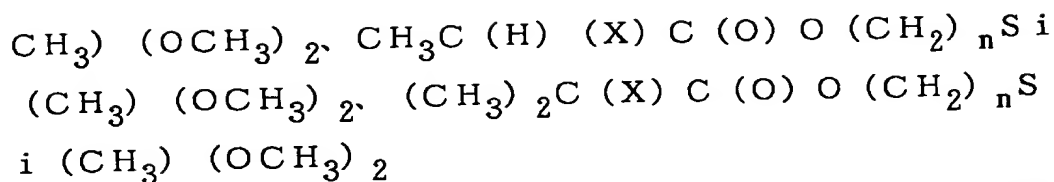
上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式8に示す構造を有するものが例示される。



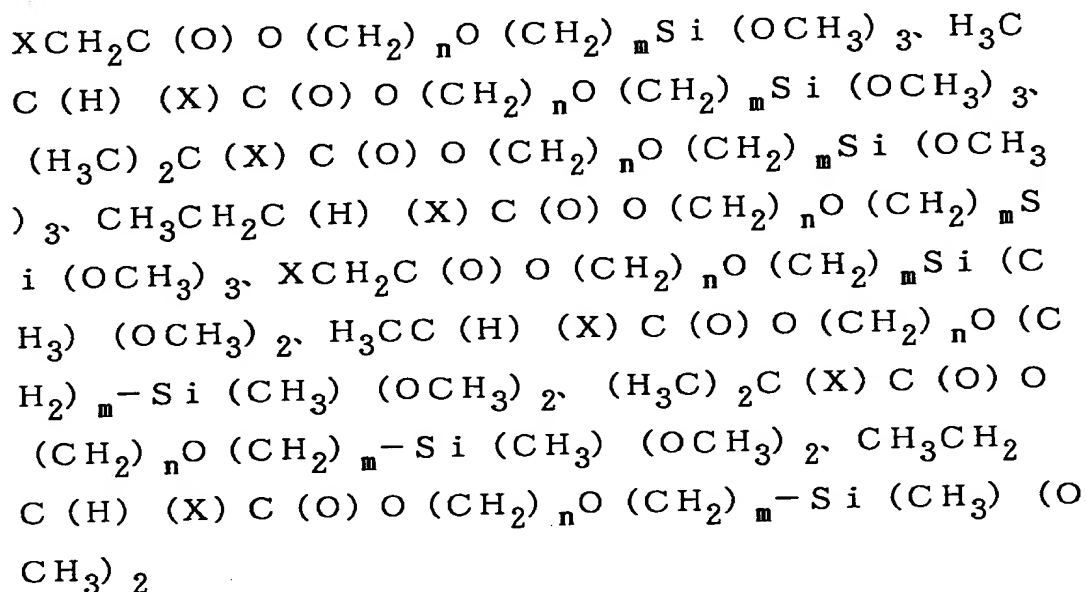
(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、Xは上記に同じ、 R^9 、 R^{10} は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ (R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^9 または R^{10} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。mは0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする)

一般式8の化合物を具体的に例示するならば、

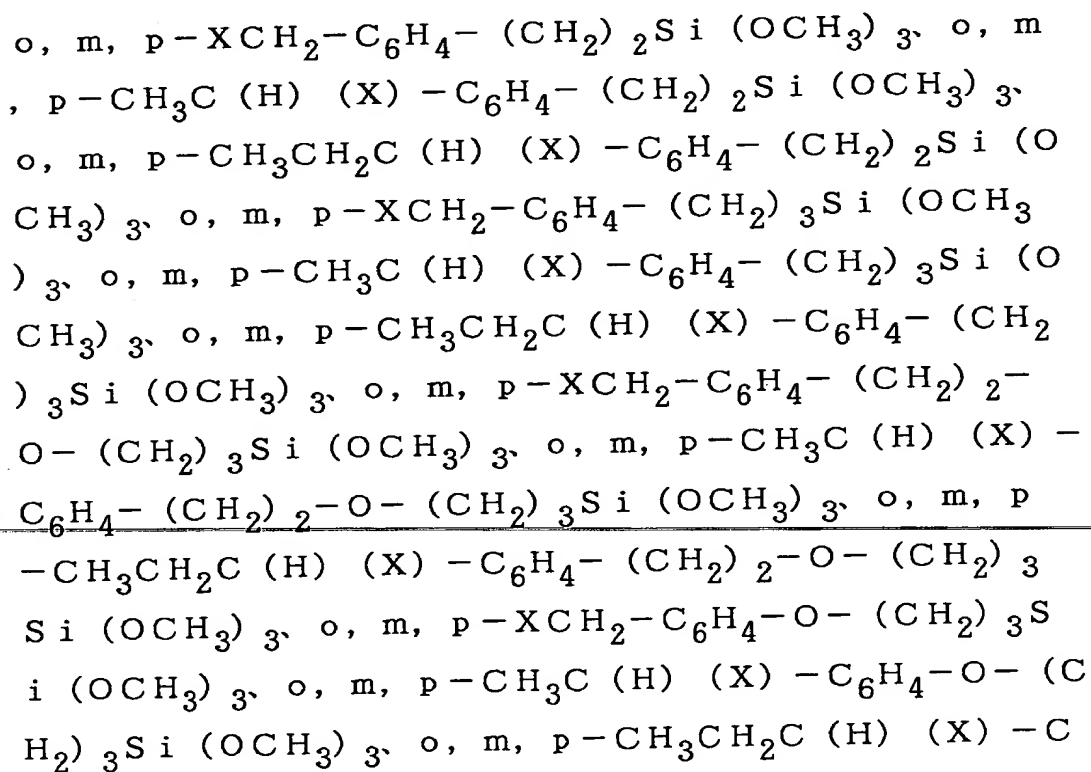


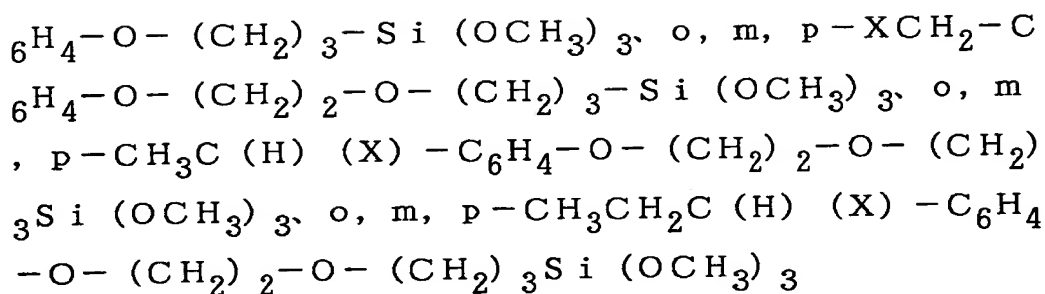


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0~20の整数、)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)



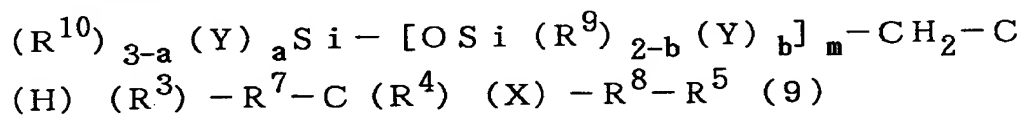


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等が挙げられる。

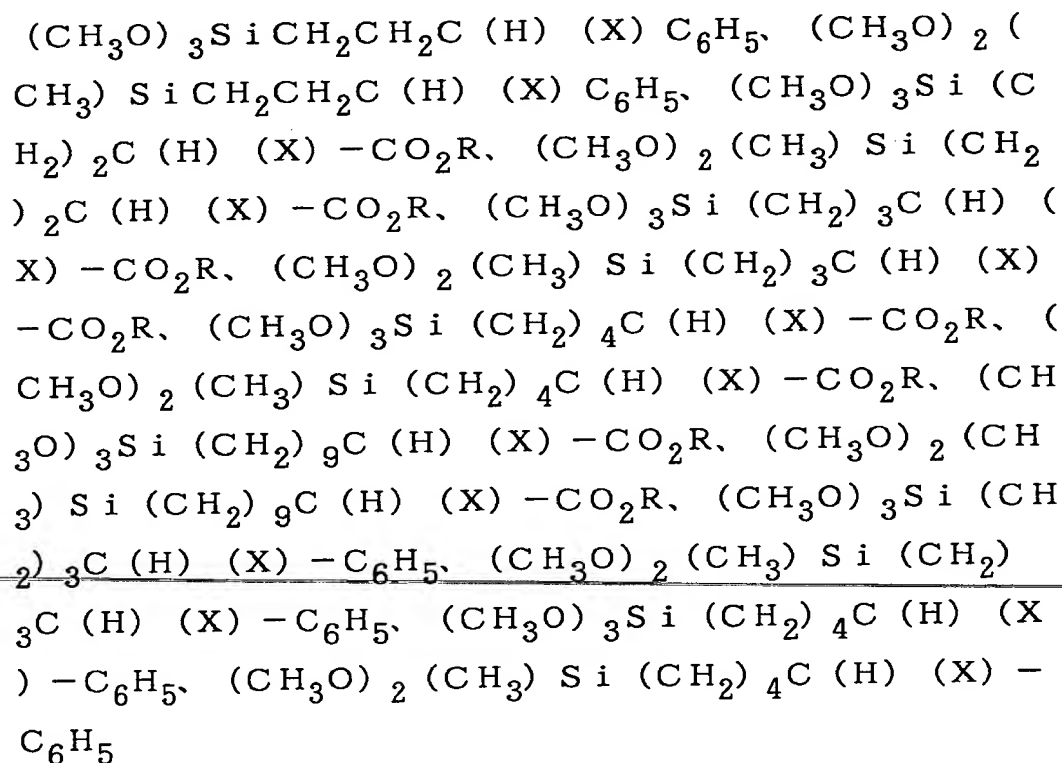
【0036】

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式9で示される構造を有するものが例示される。



(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、a、b、m、X、Yは上記に同じ)

このような化合物を具体的に例示するならば、



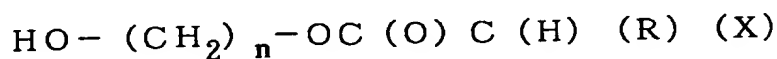
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20

のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

等が挙げられる。

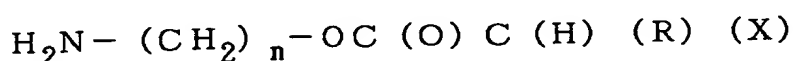
【0037】

上記ヒドロキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1~20の整数)

上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

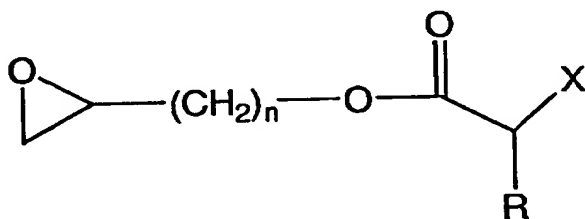


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1~20の整数)

上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

【0038】

【化12】



【0039】

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1~20の整数)

この重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、既

に例示したものをすべて好適に用いることができる。

【0040】

上記の重合は無溶剤または各種の溶剤中で行うことができる。溶剤の種類としては、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられ、単独または2種以上を混合して用いることができる。また、重合は限定はされないが、0～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは室温～150℃である。

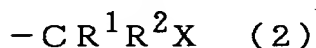
【0041】

連鎖移動剤（テロマー）を用いたラジカル重合としては、特に限定されないが、本発明に適した末端構造を有したビニル系重合体を得る方法としては、次の2つの方法が例示される。

ハロゲン化炭化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィド等を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。

（重合体（I）の末端基導入法）

本発明の（I）の重合体の末端官能基を導入する方法としては特に制限はないが、一般式2：

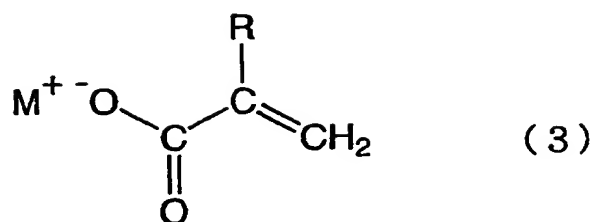


（式中、 R^1 、 R^2 は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。）

で表される末端構造を有するビニル系重合体と、一般式3

【0042】

【化 13】



【0043】

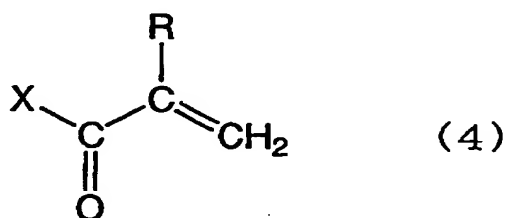
(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。M⁺はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)

で示される化合物との反応を行って製造されることが好ましい。

あるいは、末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式4

【0044】

【化 14】



【0045】

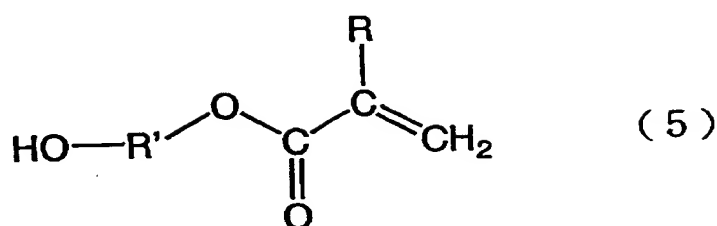
(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。Xは塩素、臭素またはOHを表す。)

で示される化合物との反応を行って製造される、

あるいは、末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式5

【0046】

【化15】



【0047】

(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。R'は炭素数2～20の2価の有機基を表す。)

で示される化合物との反応を行って製造されることが好ましく、特に一般式2で表される末端と一般式3で示される化合物を用いた方法が好ましい。

一般式2で表される末端構造を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、ハロゲン化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。R¹及びR²は既述のビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基である。

【0048】

一般式3で表される化合物としては特に限定されないが、Rの具体例としては、例えば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (nは2～19の整数を表す)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 、等が挙げられ、好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ である。M⁺はオキシアニオンの対カチオンであり、M⁺の種類としてはアルカリ金属イオン、具体的にはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、および4級アンモニウムイオンが挙げられる。4級アンモニウムイオンとしてはテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンおよびジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられ、好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオンである。一般式3のオキシアニオンの使用量は、一般

式2のハロゲン末端に対して、好ましくは1～5当量、更に好ましくは1.0～1.2当量である。この反応を実施する溶媒としては特に限定はされないが、求核置換反応であるため極性溶媒が好ましく、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、アセトニトリル、等が用いられる。反応を行う温度は限定されないが、一般に0～70℃で、重合性の末端基を保持するために好ましくは50℃以下、更に好ましくは室温で行う。

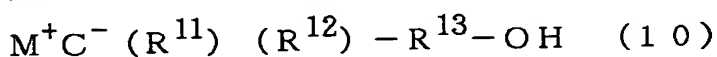
【0049】

末端に水酸基を有するビニル系重合体は、特に限定はされないが、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、水酸基を持つ化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。これらの方法により末端に水酸基を有するビニル系重合体を製造する方法は限定されないが、以下のような方法が例示される。

(a) 例えば水酸基をもつモノマーを第2のモノマーとして反応させる方法。

(b) 例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールを反応させる方法。

(c) 一般式10が挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 M^+ は上記に同じ)

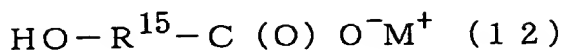
R^{11} 、 R^{12} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ が特に好ましい。また、 M^+ としては、アルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオンが好ましい。

(d) 一般式11あるいは12に示されるような水酸基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{14} は炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含

んでいてもよい)



(式中、 R^{15} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)

(e) 例えば特開平4-132706などに示されるような方法で、ハロゲンを少なくとも1個に有するビニル系重合体を加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

(f) 特許第2594402号に示されるような水酸基含有ポリスルフィドを開始剤に対して大量に用いることにより水酸基を末端に有するビニル系重合体を得る方法;

等が挙げられる。

【0050】

一般式4で表される化合物としては特に限定されないが、Rの具体例としては、例えば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n は2~19の整数を表す)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 、等が挙げられ、好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ である。

一般式5で表される化合物としては特に限定されないが、Rの具体例としては、例えば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n は2~19の整数を表す)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 、等が挙げられ、好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ である。具体的な化合物としては、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピルが挙げられる。

<重合体(I)とビニル系モノマーの共重合>

重合体(I)と(I I)のビニル系モノマーを共重合する方法は特に限定されないが、アニオン重合とラジカル重合が好ましく、特にラジカル重合が好ましい。

(アニオン重合)

アニオン重合に用いられる開始剤としては、特に限定されないが、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム等の単官能性開始剤、1,4-ジリチオブタン、ジリチオブタジエン、ジリチオナフタレン等が挙げられる。これらは

、ジフェニルエチレン、 α -メチルスチレン等と組み合わせて開始剤系として用いてもよい。

【0051】

アニオン重合性単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -ブチルスチレン、メトキシスチレン、1-ビニルナフタレン、3-エチル-1-ビフェニルナフタレン、 p -N,N-ジメチルアミノスチレン等の芳香族モノマー；（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸- n -プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸- n -ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸-*tert*-ブチル、（メタ）アクリル酸- n -ペンチル、（メタ）アクリル酸- n -ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸- n -ヘプチル、（メタ）アクリル酸- n -オクチル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸トルイル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸-2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸-3-メトキシブチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸2-アミノエチル、 γ -（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、（メタ）アクリル酸トリフルオロメチルメチル、（メタ）アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロエチル、（メタ）アクリル酸パーフルオロメチル、（メタ）アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の（メタ）アクリル酸系モノマー；1,3-ブタジエン、1,3-ペンタ

ジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2, 4-ヘキサジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；及びアクリロニトリル等のニトリル類が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び（メタ）アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。

【0052】

アニオン重合は溶媒の不存在下で行うことも可能であるが、適当な有機溶媒の存在下で行うことも可能である。有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；n-ヘキサン、n-オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素系溶媒；メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン等の脂環式炭化水素系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒等が挙げられる。

【0053】

重合条件としては、通常のアニオン重合で採用される重合条件を用いることが可能であるが、重合開始剤および重合体末端のリビングサイトを失活させないため、重合系内に酸素、二酸化炭素または水等が混入しない条件で行うことが好ましい。例えば、高真空下または水分をほとんど含まない窒素雰囲気下で、脱気・脱水した溶媒中に重合開始剤を添加した後、前記の単量体を加えてアニオン重合させる。重合開始剤と単量体の全量を一度に加えずに、徐々に添加しながら重合させてもよい。

【0054】

前記のアニオン重合性単量体を2種類以上を組み合わせることで重合させることにより、任意の単量体組成の重合体を得ることができる。また、1種類の単量体の重合が終了した後、引き続き他の種類の単量体と順次重合させることにより、任意の単量体組成および構造を有する、ブロック共重合体、ジブロック共重

合体、トリブロック共重合体、マルチブロック共重合体等を得ることができる。その重合中に重合体 (I) を添加しておけば、適当な位置に重合体 (I) が組み込まれたグラフト共重合体を得られる。

【0055】

重合温度は、使用する重合開始剤、単量体および溶媒等の種類により異なるが、通常 $-100^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲内が好ましく、 $-78^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲内がより好ましい。重合時間は、使用する重合開始剤、単量体、溶媒、反応温度等により異なるが、通常 10 分～10 時間の範囲内である。重合反応は、バッチ式、セミバッチ式、連続式のどの方法でも行うことができる。

(ラジカル重合)

ラジカル重合としては特に限定されず、通常のフリーラジカル重合、連鎖移動ラジカル重合、リビングラジカル重合等のどの方法で実施しても構わない。

【0056】

ラジカル重合において、重合体 (I) と共重合するモノマーとしては、上記の重合体 (I) の製造方法について記述された全てのモノマーを用いることができる。

ラジカル重合は、無溶媒で実施しても構わないし、上記の重合体 (I) の製造方法について記述された全ての溶媒を用いても構わない。

【0057】

フリーラジカル重合に用いられる開始剤としては、特に限定されるものではないが、過酸化ベンゾイルや過酸化第三ブチル等の有機過酸化物、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) などのアゾ化合物などのラジカル開始剤等が挙げられる。

【0058】

連鎖移動ラジカル重合は前記フリーラジカル重合に連鎖移動剤を添加して行うものであり、開始剤としては、前記のものを用いることができる。連鎖移動剤としては特に限定されないが、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメ

ルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-オクタデシルメルカプタン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}-\text{S}-\text{S}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{H}_3\text{CO})_2\text{Si}-\text{S}-\text{S}-\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{S}-\text{S}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si}-\text{S}-\text{S}-\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}-\text{S}_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}-\text{S}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}-\text{S}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 等を用いることができる。特にアルコキシシリル基を分子中に有する連鎖移動剤、例えば、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを用いれば、末端にアルコキシシリル基を導入することができる。

【0059】

リビングラジカル重合としては、限定はされないが、TEMPO（テトラメチルピペリジンオキシド）やコバルトポルフィリン錯体等により重合成長末端ラジカルを捕捉するSFRP（Stable Free Radical Polymerization：安定フリーラジカル重合）や、本発明の重合体（I）の製造に関して記述した原子移動ラジカル重合が挙げられ、後者が好ましい。これらの重合は、既に述べた条件で実施される。リビングラジカル重合で重合体（I）とビニル系モノマーを共重合させると、この重合により得られる重合体鎖の分子量及び分子量分布が制御されることが期待される。その結果、重合体中の側鎖の数も一般のフリーラジカル重合に比較して、より制御されたグラフト共重合体得られる。

<用途>

本発明のグラフト共重合体は、既存のスチレン系エラストマーと同等の用途に使用できる。具体的には、樹脂やアスファルトの改質用途、樹脂とブロック体とのコンパウンド用途（必要に応じて可塑剤や充填材、安定剤等を加えてもよい）、熱硬化性樹脂の収縮防止剤、粘・接着剤、制振材のベースポリマーとして使用することができる。具体的な応用分野としては、自動車の内装・外装

部品、電気・電子分野、食品の包装用フィルムやチューブ、医薬・医療用容器やシール性物品等が挙げられる。

【0060】

また、本発明のグラフト共重合体は、それ自身でも耐衝撃性を有する樹脂として成形材料となりうるが、種々の熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂と混合して用いるとこれらの樹脂に高度の耐衝撃性を付与できる耐衝撃性改良剤となりうる。このほか、加工性改良剤、相溶化剤、艶消し剤、耐熱性改良剤などとして使用できる。

【0061】

本発明のグラフト共重合体を添加して耐衝撃性を改良しうる熱可塑性樹脂としては、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、環状オレフィン共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂とポリエステル樹脂の混合物、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物および（メタ）アクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種のビニル系単量体70～100重量%とこれらのビニル系単量体と共重合可能なたとえばエチレン、プロピレン、酢酸ビニルなどの他のビニル系単量体および（または）ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン系単量体など0～30重量%とを重合して得られる単独重合体または共重合体、ポリスチレン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスチレン樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂の混合物などをあげることができるが、これらに限定されることなく、熱可塑性樹脂樹脂が広く使用可能である。特にポリメチルメタクリレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリプロピレン樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂などが耐候性、耐衝撃性などの特徴を出しやすく好ましい。

【0062】

本発明のグラフト共重合体を各種樹脂に添加する方法としては、バンバリーミキサー、ロールミル、二軸押出機等の公知の装置を用い、機械的に混合しペレット状に賦形する方法をあげることができる。押出賦形されたペレットは、幅広い温度範囲で成形可能であり、成形には、通常の射出成形機、ブロー成形

機、押出成形機などが用いられる。

【0063】

さらに、この樹脂組成物には、必要に応じて耐衝撃性改良剤、安定剤、可塑剤、滑剤、難燃剤、顔料、充填剤などを配合し得る。具体的には、メチルメタクリレート-ブタジエンスチレン共重合体(MBS樹脂)、アクリル系グラフト共重合体、アクリル-シリコン複合ゴム系グラフト共重合体などの耐衝撃性改良剤；トリフェニルホスファイトなどの安定剤；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの滑剤；トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート等のホスフェート系難燃剤、デカブロモビフェニル、デカブロモビフェニルエーテルなどの臭素系難燃剤、三酸化アンチモンなどの難燃剤；酸化チタン、硫化亜鉛、酸化亜鉛などの顔料；ガラス繊維、アスベスト、ウォラストナイト、マイカ、タルク、炭酸カルシウムなどの充填剤などがあげられる。

【0064】

【実施例】

以下に本発明の具体的な実施例を示すが、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。なお、実施例におけるGPC測定は、クロロホルムを移動相としてポリスチレンゲルカラムを使用し、分子量の値はポリスチレン換算値で求めた。

(製造例1)

CuBr (250mg、1.74mmol)、アセトニトリル(5ml)、アクリル酸ブチル(50ml、44.70g、348.8mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン(0.364ml、302mg、1.74mmol)を攪拌機をついたフラスコ中に加え、冷却減圧脱気し、窒素置換した。この混合物を70℃の油浴中で加熱攪拌した。この混合物に重合開始剤である2-ブロモプロピオン酸メチル(0.973ml、1.456g、8.72mmol)を添加した。すぐに重合が開始したことが、重合系の昇温により確認された。重合率は30分後に23%、60分後に46%、120分後に84%で、240分後に重合率が95%に達した時点で重合を終了した。最終生成物に

関して、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン基準の数平均分子量 $M_n = 5400$ 、重量平均分子量と数平均分子量の比 $M_w/M_n = 1.10$ であった。このポリマーにメタクリル酸カリウム塩をジメチルアセトアミド中で反応させると、末端の臭素基がメタクリロイル基に変換され、末端官能化率91%のメタクリロイル末端ポリ（アクリル酸ブチル）が得られた。

（製造例2）

CuBr（625mg、4.36mmol）、アセトニトリル（5ml）、アクリル酸ブチル（50ml、44.70g、348.8mmol）、ペンタメチルジエチレントリアミン（0.910ml、756mg、4.36mmol）を攪拌機のついたフラスコ中に加え、冷却減圧脱気し、窒素置換した。この混合物を70℃の油浴中で加熱攪拌した。この混合物に重合開始剤である2-ブロモプロピオン酸メチル（0.243ml、364mg、2.18mmol）を添加した。重合率は300分後に67%で、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン基準の数平均分子量 $M_n = 16600$ 、重量平均分子量と数平均分子量の比 $M_w/M_n = 1.10$ であった。このポリマーにメタクリル酸カリウム塩をジメチルアセトアミド中で反応させると、末端の臭素基がメタクリロイル基に変換され、末端官能化率77%のメタクリロイル末端ポリ（アクリル酸ブチル）が得られた。

【0065】

【発明の効果】

本発明においては、末端に高い比率で（メタ）アクリロイル系の官能基が導入されたビニル系重合体のマクロモノマーを利用するので、これまで合成が困難であったビニル系重合体を側鎖に持つグラフト共重合体が容易に合成されるものである。さらに、原子移動ラジカル重合を利用することにより、側鎖の分子量がよく制御されたものが得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分子末端に（メタ）アクリロイル系基を高い比率で有するビニル系重合体とビニル系モノマーを共重合することによりグラフト共重合体を提供することを課題とするものである。

【解決手段】 原子移動ラジカル重合等により製造される分子末端に（メタ）アクリロイル系基を一つ持つビニル系重合体とビニル系モノマーを共重合することにより本発明のグラフト共重合体は製造される。

【書類名】
【訂正書類】

職権訂正データ
特許願

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成10年 6月19日

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000000941

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

【氏名又は名称】

鐘淵化学工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社